

PREPARATION OF ELASTOMERIC COMPOSITION

Patent Number: JP59131613
Publication date: 1984-07-28
Inventor(s): SHIRAIISHI MASAO; others: 02
Applicant(s):: MITSUBISHI YUKA KK
Requested Patent: JP59131613
Application Number: JP19830006065 19830118
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F291/00
EC Classification:
Equivalents: JP1698237C, JP3011291B

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled novel thermoplastic composition having improved flexibility, high-temperature permanent set of compression, mechanical strength, etc., by crosslinking partially a blend comprising a hydrogenated derivative of styrene-conjugated diene block copolymer as a base by a specific method.

CONSTITUTION: A blend consisting of (A) 100pts.wt. hydrogenated derivative of a block copolymer shown by the formula A-(B-A)_n [A is polymer block of monovinyl-substituted aromatic hydrocarbon (preferably styrene); B is elastomeric polymer block of conjugated diene (preferably butadiene, etc.); n is 1-5], (B) 150-300pts.wt. softening agent for nonaromatic rubber, (C) 30-400pts.wt. olefinic resin of peroxide decomposable type, and (D) 0-900pts.wt. inorganic filler is premixed, blended with an organic peroxide, crosslinking auxiliary, and optionally antioxidant, and partially crosslinked, to give the desired composition.

EFFECT: Low greasiness on the surface of molded article.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

.../abstract?CY=ep&LG=en&PNP=JP59131613&PN=JP59131613&CURDRAW=0&DB=P/99/11/19

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—131613

⑮ Int. Cl.³
C 08 F 291/00

識別記号

庁内整理番号
7167—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ エラストマー状組成物の製造方法

⑯ 特 願 昭58—6065

⑰ 出 願 昭58(1983)1月18日

⑱ 発 明 者 白石雅夫
四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内

⑲ 発 明 者 西谷吉憲
四日市市東邦町1番地三菱油化

株式会社樹脂研究所内

⑳ 発 明 者 辻龍美

四日市市東邦町1番地三菱油化
株式会社樹脂研究所内

㉑ 出 願 人 三菱油化株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 古川秀利 外1名

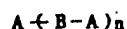
明 細 書

1. 発明の名称

エラストマー状組成物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(a) 一般式



(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤150～300重量部、

(c) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂30～400重量部および

(d) 無機充填剤0～900重量部
からなる配合物を予め混練した後、有機パーオキサイド、架橋助剤および場合により酸化防止剤を加えて部分架橋することを特徴とするエラストマー状組成物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、柔軟性に富み、高張力縮水久張、機械的強度、耐油性および成形加工性に優れ、かつ成型品表面のベタツキの少ない新規な熱可塑性のエラストマー^状組成物の製造方法に関するものである。

近年、ゴムの軟質材料であつて加硫工程を必要とせず、熱可塑性樹脂と同様な成形加工性を有する熱可塑性エラストマー(以下TPEと略記する)が、自動車部品、家電部品、電線被覆、医療用部品、履物、雑貨等の分野で注目されている。

このようなTPEには、現在、ポリオレフィン系、ポリウレタン系、ポリエステル系、ポリステレン系等の種々の形式のポリマーが開発され、市販されている。

しかしながら、これ等のTPEは、ゴムとしての広い用途分野の1つである加硫ゴムの用途において、品質面で、加硫ゴムの水準には達しておらず、従つて加硫ゴム分野への利用は極めて限定されている。

例えば、ポリオレフィン系TPEは、ハードセグメントとしてのポリオレフィン樹脂とソフトセグメントとしてのポリオレフィン系ゴムとを熔融混練によつて複合化したもの、またはこの熔融混練時にゴム部分を架橋せしめたものであつて、比較的安価で、耐熱性、耐候性にすぐれている反面、軟質のものが得られず、最も柔軟なものでもJIS-A硬度(JIS-K-6301)で70程度であり、一般の加硫ゴムのJIS-A硬度50~70に比べて未だ硬すぎる。また、ポリオレフィン系TPEのJIS-A硬度70附近の低硬度領域における引張強度は25~45kg/cm²で、加硫ゴムの約100kg/cm²に比してかなり低い。更に、最近多くの加硫ゴム用途で要求されている高温時の圧縮永久歪については、ポリオレフィン系TPEのそれは、100℃×22時間で約55%程度であり、加硫ゴムの40%前後に比べ大幅に劣っている。

ポリエステル系TPEやポリウレタン系TPEもまた、その市販品中最も柔軟なものでもJIS

50-14742号、同52-6551号等の各公報の明細書には水素添加されたスチレン-共役ジエンブロック共重合体に炭化水素油およびα-オレフィン重合体樹脂等を配合したTPE組成物が開示されている。

しかしながら、これらの水素添加物を用いたTPE組成物は、高温時のゴム弾性(圧縮永久歪)が悪い。

この点を改良するものとして、本発明者等はすでに特願昭57-13948号明細書にて、この様な水素添加物を含む組成物をシラン交性した架橋性組成物およびその架橋体を提案し、さらに特願昭57-115543号明細書にて、この水素添加されたスチレン-共役ジエンブロック共重合体、炭化水素油、α-オレフィン共重合体樹脂および無機充填剤の外にパーオキサイド架橋型オレフィン系共重合体ゴムから成り、かつ、このパーオキサイド架橋型オレフィン系ゴムが架橋されている組成物の製造方法を提案した。

しかしながら、特願昭57-13948号の提

案では、シラン交性、後架橋という工程の複雑さやTPEの持つ特徴の一つであるリサイクル性を失うという欠点がある。また、特願昭57-115543号の提案物は高温での圧縮永久歪(100℃22時間)が硬度(JIS-A)60のもので50~55%とまた高く、さらに耐油性、柔軟性、強度などのバランスも十分でない場合があると云つた問題がある。

一方、本発明者等は、スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体をベースとしたTPE組成物の高温圧縮永久歪を改良すべく、先願の2件とは別に、有機パーオキサイドによる架橋の可能性を検討して来た。パーオキサイド架橋型ポリマー(例えばEPDM)、パーオキサイド分解型ポリマー(例えばPP)からなる組成物の有機パーオキサイドによる部分架橋については、すでにポリオレフィン系TPEの分野で数多くの公知技術が存在する。その代表的なものを挙げると、例えば特開昭47-18943号公報(まずEPDMを有機パーオキサイド架橋し、次いでP

P等と熔融混練する。)、特公昭53-34210号公報(E P D MとP P等と有機パーオキサイドを一括して混練機に投入し、熔融混練すると同時に架橋する。)、特公昭54-2662号公報(E P D MとP P等を十分に熔融混練した後、有機パーオキサイドを加え、さらに熔融混練しながら架橋する。)、特開昭53-149241号公報(前述の特開昭52-37953号の方法と同様の操作に於いて、有機パーオキサイドを添加する際、同時にジビニルベンゼンを一定量加えて熔融混練しながら架橋する。)、特開昭56-98248号公報(予め十分に熔融混練したE P D MとP P等からなる粒状組成物に、水性媒体中で有機パーオキサイドの分解が起こらない温度下で含浸させ、その後、有機パーオキサイドの分解する温度まで昇温し、静的に架橋させる。))などがある。

本発明者等は、スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体をベースにしたT P E組成物の有機パーオキサイド架橋について種々検

加えることおよび(4)場合に より有機パーオキサイド架橋時に酸化防止剤を加えることのすべてが満たされた時はじめて、柔軟性に富み、高温圧縮永久歪に優れた品質バランスも良好な部分架橋されたT P Eを得ることができるものである。

即ち、本発明は、下記(a)~(d)から成る配合物を予め混練した後、有機パーオキサイド、架橋助剤および場合により酸化防止剤を加えて部分架橋することを特徴とするエラストマー状組成物の製造方法に関するものである。

(a) 一般式 $A+B-A$) n

(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1~5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体 100重量部

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤

80~300重量部

(c) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂

30~400重量部

耐した結果、スチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素添加誘導体、軟化剤、パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂、無機充填剤からなる配合物を予め混練した後、有機パーオキサイド等を加えて部分的に架橋するものである。

本発明では、特に、先に混練工程を設けることと、有機パーオキサイドを加える際、同時に架橋助剤、場合により酸化防止剤を併せ加えることを特徴としている。このような場合のみ、柔軟性に富み、高温圧縮永久歪、機械的強度、耐油性および成形加工性に優れたエラストマー状組成物が得られる。さらに、本発明者等の予想外の特長として得られた成型品はベタツキが少ないことが判つた。

オレフィン系T P Eに関する前述の5種の提案は、あくまでも若干の品質改良を目ざした技術であるのに対し、本発明では、本発明をなしている4つの技術要件すなわち、(1)最適の配合組成、(2)架橋する前に予め成分(a)~(d)を十分に熔融混練すること、(3)有機パーオキサイド架橋時に架橋助剤を

(4) 無機充填剤

0~900重量部

成分(a)

本発明で用いられる成分(a)は、一般式が

$A+B-A$) n で表わされるブロック共重合体を水素添加処理して得られる水素添加誘導体であり、上記一般式において、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1~5の整数である。

重合体ブロックAを構成する単量体のモノビニル置換芳香族炭化水素は、好ましくはスチレンであり、 α -メチルスチレン等も用いられる。重合体ブロックBにおける共役ジエン単量体はブタジエンもしくはイソプレンが好ましく、また、両者の混合物でもよい。重合体ブロックBを形成するためにブタジエンが単一の共役ジエン単量体として用いられる場合には、ブロック共重合体が水素添加されて二重結合が飽和された後にエラストマー性を保持しているためには、ポリブタジエンブロックにおけるマイクロ構造中1,2-マイクロ構造が

20~50%となる重合条件を採用することが好ましく、より好ましくは1,2-ミクロ構造が35~45%のものである。

ブロック共重合体中の重合体ブロックAの重量平均分子量は5000~125000、ブロックBは15000~250000の範囲にあることが好ましい。

これらのブロック共重合体の製造方法としては数多くの方法が提案されているが、代表的な方法としては、例えば特公昭40-23798号公報明細書に記載された方法により、リチウム触媒またはチーグラ-型触媒を用い、不活性溶媒中でブロック重合させて得ることができる。

これらのブロック共重合体の水素添加処理は、例えば特公昭42-8704号、特公昭43-6636号あるいは特公昭46-20814号等の各公報明細書に記載された方法により、不活性溶媒中で水素添加触媒の存在下に水素添加される。この水素添加では、重合体ブロックB中のオレフィン型二重結合の少なくとも50%、好ましくは

上記パラフィン系のものが好ましく、芳香族炭素数が30%以上の芳香族系のは、前記成分(a)との組成において分散性の点で好ましくない。これらの非芳香族系ゴム用軟化剤の性状は、37.8℃における動粘度が20~500 cst、流動点が-10~-15℃および引火点が170~300℃を示す。

合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤の方が良好な結果を与える。

成分(b)の軟化剤の配合量は、成分(a)の100重量部に対して80~300重量部であり、好ましくは150~250重量部である。300重量部を超えた配合のものは、軟化剤のブリードアウトを生じ易く、最終製品に粘着性を生ずるおそれがあり、機械的性質も低下せしめる。また、80重量部未満の配合では、実用的には差支えないが、経済性の点から不充分であるとともなう柔軟性も失われる。

80%以上が水素添加され、重合体ブロックA中の芳香族性不飽和結合の25%以下が水素添加される。このような水素添加されたブロック共重合体の1つとして、シエル・ケミカル社より「KRATON-G」という商品名で市販されているものがある。

成分(b)

本発明で成分(b)として用いられるゴム用軟化剤は、非芳香族系の鉱物油または液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイルまたはエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環およびパラフィン環の三者が組合わさった混合物であつて、パラフィン環の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また、芳香族炭素数が30%より多いものが芳香族系とされる。本発明の成分(b)として用いられる鉱物油系ゴム軟化剤は、上記の区分でナフテン系お

成分(c)

本発明で成分(c)として用いられるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂とは、パーオキサイドの存在下で加熱処理することにより熱分解して分子量を減じ、樹脂の流動性が増加するオレフィン系の樹脂をいい、例えばアイソタクチックポリプロピレンやプロピレンと他の少量のローオレフィンの共重合体、例えばプロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-1-ブテン共重合体、プロピレン-1-ヘキセン共重合体、プロピレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体等を挙げることができる。

用いられるパーオキサイド分解型オレフィン系樹脂のMFR(ASTM-D-1238-L条件、230℃)は0.1~50g/10分、とくに0.5~30g/10分の範囲のものが好ましい。

成分(c)の配合量は、成分(a)100重量部に対し30~400重量部であり、400重量部を超えた配合では、得られるエラストマー状組成物の硬度が高くなりすぎて柔軟性が失われ、ゴムの感触

の製品が得られない。好ましい配合は50~300重量部である。

成分(d)

本発明の組成物には必要に応じて無機充填剤を配合することができる。この無機充填剤は増量剤として製品コストの低下をはかることができる利益があるばかりでなく、品質改良(圧縮永久歪等)に顕著的效果を付与する。

無機充填剤としては、例えば炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、水酸化マグネシウム、マイカ、クレー、硫酸バリウム、天然けい酸、合成けい酸(ホワイトカーボン)、酸化チタン等があり、カーボンブラックとしてはチヤネルブラック、ファーンズブラック等が使用できる。これらの無機充填剤のうち、タルク、炭酸カルシウムおよびファーンズブラックは経済的にも有利で好ましいものである。

無機充填剤の配合量は、成分(a)の水素添加誘導体100重量部に対し0~900重量部であり、好ましくは500重量部までである。900重量

部を超える配合では、組成物の機械的強度の低下が著しく、かつ、硬度が高くなつて柔軟性が失われ、ゴムのな感触の製品が得られなくなる。

製造方法

本発明の製造方法は、2つの工程からなる。まず、第1工程は、成分(a)~(d)からなる配合物を混練する工程である。

混練法としては、ゴム、プラスチック等で通常用いられる方法でよく、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール、パンバリーミキサーあるいは各種のニーダー等が用いられる。

第2工程は、第1工程で得られた組成物に対し、有機パーオキサイドおよび架橋助剤、かつ場合により酸化防止剤を加えて部分架橋する工程であり、この部分架橋は一般にパンバリーミキサー、押出機等を用いて混練する方法がある。特にパンバリーミキサーを使用する場合、第1工程と第2工程を連続的に行うことができる利点がある。

もう1つの部分架橋法の例は、第1工程で得られた各成分からなるペレット状組成物に温水中で

パーオキサイドを含浸導入した後、そのまま昇温して静的に部分架橋する方法(例えば特開昭56-98248号公報明細書)がある。

第2工程で用いられる有機パーオキサイドは芳香族系もしくは脂肪族系のいずれも使用でき、単一のパーオキサイドでも2種以上のパーオキサイドの混合物でもよい。具体的には、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)-ヘキサシ、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)-ヘキサシ、*tert*-ブチルミルパーオキサイド、ジイソプロピルベンゾハイドロパーオキサイド、1,3-ビス(*tert*-ブチルパーオキシイソプロピル)-ベンゼン、ベンゾイルパーオキサイド等が用いられる。

また、上記パーオキサイドと併用される架橋助剤としては、アクリル系多官能性モノマー、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等の外、ジビニル

ベンゼン、液状ポリブタジエン等がある。

また、場合により用いられる酸化防止剤としては、例えば(1)モノフェノール系化合物、(2)ビス、トリスあるいはポリフェノール系化合物、(3)テオビスフェノール系化合物、および(4)多価フェノールまたはその誘導体からなるフェノール系化合物、(5)ナフチルアミン系化合物、(6)ジフェニルアミン系化合物または(7)p-フェニレンジアミン系化合物からなるアミン系化合物等がある。

(1)モノフェノール系化合物に属する化合物には、2,6-ジ-*tert*-ブチル-p-クレゾール、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、2,4,6-トリ-*tert*-ブチルフェノールなどがある。

(2)ビス、トリスあるいはポリフェノール系化合物には、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-6-*tert*-ブチルフェニル)メタン、テトラキス(メチレン-6-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル

Ethylene Glycol dimethacrylate

-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンなどがある。

(3)チオビスフェノール系化合物には、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)などがある。

(4)多価フェノール又はその誘導体には、ジ-tert-ブチルヒドロキノンなどがある。

(5)ナフthalアミン系化合物には、フェニル- α -ナフthalアミンなどがある。

(6)ジフェニルアミン系化合物には、p-イソプロポキシジフェニルアミンなどがある。

(7)p-フェニレンジアミン系化合物には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-2-ナフthal-p-フェニレンジアミンなどがある。

なかでも(1)、(2)、(3)のフェノール系酸化防止剤は好ましいものである。

第2工程で使用される有機パーオキサイド、架橋助剤、酸化防止剤の量は、成分(a)~(d)から成る

組成物の100重量部に対して、

有機パーオキサイド0.1~3重量部

(好ましくは0.1~1重量部)

架橋助剤 0.1~5重量部

(好ましくは0.1~3重量部)

酸化防止剤 3重量部以下

(好ましくは1重量部以下)

であるが、実際には成分(a)~(d)の配合割合、とくに得られるエラストマー状組成物の品質に影響する架橋度を考慮して決定される。なお、架橋助剤の量は一般に有機パーオキサイドに対してモル比で約1~3倍に設定するのが好ましい。

本発明によつて得られた部分的に架橋したエラストマー状組成物の架橋度〔重量%〕は、試料1gを80メッシュ金網に包み、ソックスレー抽出器を用い、沸騰キシレンで10時間抽出した後、残留固形分の重量の試料1gに対する割合で表す。

本発明において、好ましい架橋度は、上記の測定値において5~70重量%の範囲であり、5重量%未満では、得られたエラストマー状組成物の

高圧圧縮永久歪、耐油性、成型品のベタツキが悪い。また70重量%超過のものでは、成形加工性が悪化すると同時に、引張り伸びが低下する。

特に好ましい架橋度は10~60重量%の範囲である。

応用および用途

本発明の組成物は、通常の樹脂組成物について行われるように、必要に応じて顔料、熱安定剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤等の添加剤を加えることもできる。

また、本発明組成物は、一般に使用される熱可塑性樹脂成形機で成形することが可能であつて、射出成形、押出成形、ブロー成形、カレンダー成形等の熱可塑性樹脂の成形法が適用可能である。

なお本発明のエラストマー状組成物の使用分野としては、各種電線被覆(絶縁、シース)、家電部品および自動車部品等の工業部品に用いられる。具体的な用途としては、各種ガスケット類、屈曲性チューブ、ホース被覆、ウエザーストリップ、屈曲性バンパー、サイドバンパー、モール、フィ

ラーパネル、ランプハウジング、ワイヤーケーブル被覆、エアークロスホース等がある。

実施例

これらの実施例および比較例において、各種の評価に用いられた試験法は以下のとおりである。

(1) 硬度(ー)

JIS-K-6301、Aタイプ。

(2) 引張強度(Kg/cm^2)および引張伸度(%)

JIS-K-6301、試料は2mm厚のインジエクシヨンシートを用い、試験片は3号形。

(3) 圧縮永久歪(%)

JIS-K-6301、100℃、22時間、25%変形。

(4) 耐油性(%)

JIS-K-6301、JIS 1号油、100℃、70時間の体積変化率。

(5) 射出成形性

射出成形機：5オンスのインラインスクリュタイプ。

金型：100mm×100mm×2mm厚シート

射出圧力：500 kg/cm²

射出温度：230℃

金型温度：40℃

以上の条件で射出成形を行つたとき、100×100×2各mm厚のシート成形が可能であり、デラミネーションや変形がなく、著しく外観を悪化させるようなフローマークがない場合、射出成形性が良好であると判断した。

(6) 成形品ベタツキ性

上記射出成形によつて得た100×100×2各mm厚のシート2枚を重ね、その上に荷重1kgをかけて常温にて24時間放置後、2枚のシートを取り出し、2枚のシートを剥すときにブロッキングが見られない場合、ベタツキ性が良好であると判断した。

(1) 成分(a)

シエルケミカル社製KRATON-G1651
(Brookfield 粘度：20厘農%トルエン溶液、2000 cps、77°F)

(5) 有機パーオキサイド

PO-1：日本油脂社製ナイパー-B<ベンゾイルパーオキサイド>

PO-2：日本油脂社製パーヘキサ2,5B<2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3>

(6) 架橋助剤

CA-1：ジビニルベンゼン

CA-2：トリメチロールプロパントリアクリレート

(7) 酸化防止剤

AO-1：チバガイギー社製イルガノックス1010<テトラキス(メチレン-3-(3,5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン>

AO-2：大内新興化学工業社製ノクラックホワイト<N,N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン>

実施例1

成分(a)として、100重量部のKRATON-

(2) 成分(b)

出光興産社製ダイナブロッセスオイルPW-380(パラフィン系、動粘度：381.6 cst(40℃)・30.10 cst(100℃)、平均分子量：746、環分析：C_N=27.0%・C_P=73.0%)

(3) 成分(c)

PP-1：三菱油化社製ポリプロピレン樹脂MA-4<MFR(230℃)5.0g/10分、密度0.905g/cm³>

PP-2：三菱油化社製プロピレン-エチレン共重合体樹脂BC-5C<MFR(230℃)2.8g/10分、密度0.905g/cm³>

PP-3：三菱油化社製プロピレン-エチレン共重合体樹脂SP-X 9800<MFR(230℃)1.5g/10分、密度0.892g/cm³>

(4) 成分(d)

高級脂肪酸エステルで表面処理された、平均粒径2.5ミクロンの炭酸カルシウム

G1651と、成分(b)として、190重量部のPW-380とを予めヘンシエルミキサーにて約8分混合し、次に成分(c)として、ポリプロピレンMA-4とBC5Cとをそれぞれ21.4重量部ずつおよび成分(d)として、143重量部の炭酸カルシウムを加え、さらに約1分間混合し、40mm径の単軸押出機にて200℃の条件でブレンドし、その後、得られた混合物100重量部に対して有機パーオキサイド(ナイパー-B)0.3重量部、架橋助剤(ジビニルベンゼン)0.45重量部及び酸化防止剤(イルガノックス1010)0.2重量部を加えて混合し、次に30mm径の二軸押出機にて200℃の条件で反応させて部分的に架橋した熱可塑性エラストマーのペレットを得た。これを射出成形して評価した。

得られた成型品は、硬度55で強度伸度の低下も少なく、耐油性(22%)、圧縮永久歪(45%)、ベタツキ性等良好な物性バランスを有するものであつた。

さらに、実施例2~8は、実施例1と同様の方

法により製造されたものであり、配合組成は第1表に示した通りである。

品質は、以下の比較例1～6に比べて圧縮永久歪、耐油性、射出成形性、ベタツキ性等すべて良好なバランスを有するものであつた。

比較例1、2および3は、それぞれ実施例1、2および3に対応する硬度のものであり、第1表の配合に従つて30mm径二軸押出機にてブレンドしたもので、架橋処理をほとんどしていないものである。

比較例4は、実施例1と同様の配合であるが、架橋反応の前の成分(a)～(d)の押出機によるブレンドを実施せず、直接30mm径二軸押出機にてブレンドと架橋処理を同時に実施したものである。

このものは、比較例1に比べて圧縮永久歪、耐油性、ベタツキ性は改良されていたが、強度、伸び度が低く、さらに射出成型品表面にブツ等の発生が見られるなど外観の悪いものであつた。

比較例5および6は実施例1と同様の配合および製造法で、架橋助剤のないものである。

これ等は、ゲル分率からも判るように、架橋されていらないものと殆んど同レベルであり、品質も比較例1に比べて改良されている点は見あたらなかつた。以上より、本発明における予め混練後で成分(a)～(d)をブレンドしてから架橋処理を実施すること及び架橋助剤の併用効果は非常に大きいものであることが分かる。

(以下余白)

第 1 表

		実 施 例								比 較 例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6
組 成 (主 部)	成分(a)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	成分(b)	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190	190
	成分(c)	PP-1	21.4	26.1	21.4	21.4	21.4	48.6	21.4	21.4	26.1	48.6	21.4	21.4	21.4
		PP-2	21.4	26.1	21.4	21.4	21.4	48.6	21.4	21.4	26.1	48.6	21.4	21.4	21.4
		PP-3	—	2.5	—	—	—	14.3	—	—	2.5	14.3	—	—	—
	成分(d)	143	148	143	143	143	143	171	143	143	148	171	143	143	143
	パーオキ サイド	PO-1	0.3	0.3	0.5	0.5	—	0.5	0.3	0.3	—	—	—	0.3	0.5
		PO-2	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—
	架 橋 助 剤	CA-1	0.45	0.45	0.75	0.75	0.9	—	0.9	0.45	—	—	—	0.45	—
		CA-2	—	—	—	—	—	0.75	—	—	—	—	—	—	—
架 橋 化 成 防 止 剤	AO-1	0.2	0.2	0.2	—	0.2	0.2	0.2	—	—	—	—	0.2	—	0.2
	AO-2	—	—	—	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—
硬 度		—(JIS-A)	55	65	55	55	55	55	55	55	65	55	55	55	55
引張強度		M_t/cd	81	100	79	80	80	109	80	85	105	120	54	75	76
引張伸び		%	790	760	750	740	760	800	720	730	810	800	790	650	850
圧縮永久歪		% (190℃ 2h)	45	48	47	45	47	48	52	48	61	62	64	55	61
ゲル分率		重量%	39	37	42	39	32	27	19	35	1.5	1.2	1.6	37	2.1
耐 油 性		%	22	22	21	25	24	26	18	22	40	38	35	25	42
射出成形性		—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	良好
ベタツキ性		—	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	不良	やや不良	良好	不良

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 6065 号(特開昭
59-131613 号, 昭和 59 年 1 月 28 日
発行 公開特許公報 59-1317 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 3 (3)

Int. Cl. ¹	識別 記号	庁内整理番号
C08F291/00		7142-41

6. 補正の内容

- 1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- 2) 発明の詳細な説明を以下のとおり補正する。
 - (1) 明細書第11頁4～5行の「重量平均分子量」を「数平均分子量」とする。
 - (2) 第13頁19行の「充軟性」を「柔軟性」とする。
 - (3) 第15頁3行の「成分④」を「付加的成分④」とする。
 - (4) 同頁4行の「無機充填剤」を「無機充填剤等の付加的成分」とする。
 - (5) 同頁5行の「この無機充填剤」を「無機充填剤」とする。
 - (6) 第17頁1行の「パーオキサイド」を「パーオキサイド等」とする。

補 2. 4.-3 発行

手続補正書(自発)

平成1年12月 4 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第6065号

2. 発明の名称

エラストマー状組成物の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(605) 三菱油化株式会社

代表者 吉田正樹

4. 代理人

郵便番号 100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

三菱油化株式会社内

(8191) 弁理士 長谷正久

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」および

「発明の詳細な説明」の欄

特許請求の範囲

(a) 一般式

$A-(B-A)_n$

(ここで、Aはモノビニル置換芳香族炭化水素の重合体ブロック、Bは共役ジエンのエラストマー性重合体ブロックであり、nは1～5の整数である。)で表わされるブロック共重合体の水素添加誘導体100重量部、

(b) 非芳香族系ゴム用軟化剤80～300重量部、および

(c) パーオキサイド分解型オレフィン系樹脂30～400重量部

からなる配合物を予め混練した後、有機パーオキサイド、架橋助剤および場合により酸化防止剤を加えて部分架橋することを特徴とするエラストマー状組成物の製造方法。